

ВОЗМОЖНОСТИ ЯГР-СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИЗЕ СТРУКТУРНЫХ, ФАЗОВЫХ И МАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Литвинов А.В.

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, litvinov@imp.uran.ru

Ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС) основана на открытом Р. Мёссбауэром эффекте безотдаточного поглощения и испускания γ -квантов ядрами атомов в кристаллической решетке. В последние десятилетия мёссбауэровская спектроскопия прочно вошла в практику металлофизических исследований и демонстрирует высокую надежность в интерпретации результатов эксперимента при решении классических металловедческих задач: определении фазового состава сталей и сплавов, изучении фазовых превращений, процессов атомного и магнитного упорядочения и т.д. Успешному использованию метода ЯГР способствовало развитие теории эффекта и методики измерений, которое было достигнуто за годы его применения в химии и некоторых областях физики твердого тела [1].

Одной из областей приложения мёссбауэровского метода, представляющей большой научный и практический интерес, являются интенсивные внешние воздействия на вещество (сильные деформации, облучение высокоэнергетическими частицами и др.). Вариации мёссбауэровских параметров (изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, сверхтонкого магнитного поля на резонансном ядре, ширины линии поглощения), напрямую связанных с ближним атомным окружением, наличием примесей, дефектов, межузельных атомов – очагов диффузии, нестехиометрией, отклонениями от чисто металлической связи в кристалле в сторону ионной и ковалентной, – всё это позволяет достоверно описать разнообразные превращения в формирующихся системах [2-5]. Особое значение мёссбауэровская спектроскопия приобретает в сфере прогрессивных нанотехнологий, поскольку позволяет анализировать электронную, магнитную, фононную и др. структуру на локальном атомном уровне.

Индуктируемое внешними воздействиями формирование нанокристаллического состояния в подобных системах – процесс сложный, и для создания адекватного представления требуются всесторонние исследования, в том числе с использованием простых модельных материалов. Возникновение дисперсных частиц – оксидов, нитридов, интерметаллидов, являющихся как упрочняющей фазой, так и эффективными стоками деформационных и радиационных дефектов, в значительной степени обусловлено химическими критериями, – возможностью протекания окислительно-восстановительных реакций, сродством элементов к кислороду и азоту, прочностью химической связи, потенциалом ионизации и пр. [4-5]. Следует отметить, что, с нашей точки зрения, термодинамический стимул играет главенствующую роль в реализации процессов при экстремальных

воздействиях, в то время как чисто дислокационные механизмы не дают существенного вклада в эти процессы либо не работают вообще в условиях крайне неравновесного состояния, несплошности структуры материала, энергонапряженности.

Растворение малоустойчивых оксидов железа (гематита и магнетита) в порошках различных металлов (Ti, Cr, Zr) и сплавов (Fe-Cr-W-Y-Ti, Fe-Y-Ti, Fe-Ni-Ti, Fe-Ni-Zr) при низких температурах (~ 300 K) вследствие сильной деформации с использованием шаровых мельниц или сдвига под высоким давлением происходит в результате генерации и миграции большого количества точечных и линейных дефектов деформационного происхождения [2-3]. По данным мёссбауэровского анализа, обобщенная схема механохимической реакции при сильных деформациях и дальнейшем отжиге (~ 1000 K), проводимом для снятия напряжений и уменьшении числа дефектов, включает образование оксидов железа с меньшей валентностью металла (вюстита, маггемита), аморфоподобной составляющей с избыточным содержанием кислорода (возможно, в виде кластеров), твердых растворов «железо-металл» и «металл-железо», интерметаллидов и вторичных оксидов титана, хрома, циркония, иттрия. В настоящее время разработанный нами метод механосинтеза сталей и сплавов, упрочненных дисперсными оксидами, успешно находит практическое применение в создании нового типа реакторов на быстрых нейтронах.

Облучение ионами азота железохромоникелевого ($\text{FeCr}_{18}\text{Ni}_8$) [5] и железохромистых ($\text{FeCr}_{4...22}$) сплавов вызывает распад аустенита с активным захватом азота хромом; общим итогом является формирование смеси ОЦК-матрицы с дисперсными нитридами. Сдвиг под давлением приводит к обратному мартенситному фазовому переходу, при этом нитрид хрома растворяется с образованием равновесной смеси пересыщенных твердых растворов ($\alpha+\gamma$). Последующий отжиг при 560 K сопровождается выделением из твердых растворов чрезвычайно дисперсных нитридов железа и хрома, которые стабилизируют сформированную наноструктуру. Поскольку упрочненные азотом поверхности стальных изделий зачастую подвергаются внешним воздействиям, очевиден практический интерес проведенного выше мёссбауэровского исследования азотистых сплавов.

Проявлением межузельного механизма индуцированной деформацией диффузии в тугоплавких сплавах железа является, в частности, активная кинетика растворения интерметаллидов при необычно низких температурах деформации. Участие механизма межузельной диффузии проявляется также в ускорении кинетики механолегирования в условиях увеличения скорости деформации при интенсивных воздействиях (сдвиге под давлением). Механолегирование сплава $\text{FeNi}_{35}\text{Al}_4$ вызывает увеличение содержания никеля в матрице вследствие растворения в ней интерметаллидов Ni_3Al , что было установлено по изменению внутреннего эффективного поля на мёссбауэровском зонде ^{57}Fe . Динамическое растворение осуществляется за счет миграции межузельных атомов в поле напряжений дислокаций, а процесс

выделения фаз ускоряется вследствие формирования большого количества деформационных вакансий.

Результаты мёссбауэровских исследований подкреплены данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопией. На дифрактограммах отмечены пики, соответствующие возникающим при деформации, облучении и последующем отжиге вторичным оксидам и нитридам, а расчет микродифракций показал наличие многочисленных рефлексов, отвечающих вторичным дисперсным включениям соединений Cr, Ti, Y, Zr. Эти наночастицы хорошо видны на электронно-микроскопических изображениях, они располагаются как в теле зерна, так и по границам зерен, имея средний размер 3...15 нм.

Работа поддержана грантом Фонда содействия отечественной науке «Выдающиеся ученые – кандидаты наук-2008» (продлён на 2009-2010 г.г.)

- [1] Литвинов В.С., Литвинов А.В. Мёссбауэровская спектроскопия в металлофизике. Изд. УГТУ-УПИ. Екатеринбург. 2007. 130 с.
- [2] В.В. Сагарадзе, А.В. Литвинов, В.А. Шабашов, Н.Ф. Вильданова, А.Г. Мукосеев, К.А. Козлов. Новый метод механосинтеза ODS-сталей с использованием оксида железа. ФММ. 2006. Т. 101. Вып. 6. С. 618-629.
- [3] В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе, К.А. Козлов, Н.Ф. Вильданова. Механосинтез ODS-сплавов с ГЦК решеткой на основе системы Fe-Ni. ФММ. 2008. Т. 105. № 2. С. 169-179.
- [4] К.А. Козлов, В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе. Фазовые превращения в системе «гематит-металл» при механоактивации. ФММ. 2009. Т. 107. № 4. С. 411-421.
- [5] В.А. Шабашов, С.В. Борисов, А.В. Литвинов, А.Е. Заматовский, Н.Ф. Вильданова, В.И. Воронин, О.П. Шепатковский. Наноструктурирование и фазовые превращения при интенсивной холодной деформации в азотированной нержавеющей стали X18H8. ФММ. 2009. Т. 107. № 6. С. 645-656.